

Grafén és szén nanocső alapú nanoszerkezetek előállítás és jellemzése

doktori értekezés tézisei

Nemes – Incze Péter

Eötvös Loránd Tudományegyetem – Természettudományi Kar

Fizika Doktori Iskola, vezetője: Prof. Dr. Csikor Ferenc

Anyagtudomány és Szilárdtestfizika Program, programvezető: Prof. Dr. Lendvai János

Témavezető: Prof. Dr. Biró László Péter

Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpont

Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet

2012

Bevezetés, a munka célkitűzései:

Doktori munkám során grafén és szén nanocső alapú nanoszerkezetek, vizsgálatával foglalkoztam. A grafén a különleges fizikai tulajdonságait a Fermi szint körüli lineáris $E(\vec{k})$ összefüggésnek köszönheti. Ennek egyik következménye, hogy a grafénben a Fermi szinthez közeli töltéshordozók viselkedését a Dirac egyenlet írja le, ellentétben más fémek és félvezető anyagokkal. Ez szerint a grafén töltéshordozói nulla effektív tömegű, relativisztikus kvázirészecskéként viselkednek. Ezen Dirac fizikának egészen rendhagyó következményei vannak. Ilyen például az anomális kvantum Hall effektus, vagy a Klein alagutazás jelensége [i, ii]. A grafén optikai tulajdonságaiban is megnyilvánul a Dirac típusú fizika például abban, hogy látható tartományban egyetlen grafén sík fényabszorpcióját a finomszerkezeti állandó határozza meg [iii]. A grafén fizikai tulajdonságai tovább „alakíthatók”, ha egy megfelelőképpen megválasztott határfeltételt szabunk a grafénbeli elektron állapotokra. Ez megvalósítható azáltal, hogy nanoszerkezeteket képezünk a grafénből, például a grafén sík nanoméretű szalagokra vágásával, vagy mint a szén nanocsövek esetében, a grafén sík nanométeres keresztmetszetű hengerré tekerése során. Ezen nanoszerkezetek fizikai tulajdonságai is erősen függenek a rendszer atomi szerkezetétől. A szén nanocsövek esetében az ún. királis vektortól, vagyis attól, hogy milyen kristálytani irány mentén „tekertük” hengerré a grafén síkot. A kiralitás függvényében az adott szén nanocső fémek viselkedést mutathat, vagy akár széles tiltott sávú félvezetőként is viselkedhet [iv]. A grafén nanométeres szélességű szalagokra vágása során is hasonlóan sokszínű viselkedés tanúi lehetünk. A szalag széleinek kristálytani orientációja, vagy a szélessége jelentős hatást gyakorol a rendszer elektron állapotaira. Például az ún. karosszék orientációjú szélekkel rendelkező nanoszalagok többnyire, a szalag szélességével skálázott tiltott sávval rendelkeznek [v], míg az ún. cikkcakk szélekkel rendelkező nanoszalagok elméleti számolások alapján elektromos térrel vezérelhető spin polarizált szélállapotokkal rendelkeznek [vi].

A fent említett példákban jól látszik, hogy a szén nanoszerkezetek tulajdonságait erőteljesen befolyásolja a kristályszerkezetük. Ugyanakkor a szerkezet megfelelő kontrollálásával „személyre szabott” tulajdonságokkal rendelkező nanoszerkezeteket tudnánk előállítani. Ennek szellemében azt mondhatjuk, hogy a szén nanoszerkezetek vizsgálata során általában kétféle kihívásnak nézünk elébe. Az egyik a szén nanoszerkezetek előállítása oly módon,

hogy az általunk kívánt fizikai tulajdonságokkal rendelkezzenek, másrészt ezen nanoszerkezetek fizikai tulajdonságainak a feltérképezése a megfelelő módszerekkel. A doktori munkám során mindkét problémakör esetében sikerült új eredményeket elérnem, pontosabban az alábbi területeken:

- Elsőként mutattam ki, hogy lehetséges elektromosan szigetelő hordozón található grafén rétegek kristálytanilag orientált és kontrollálható litográfiája. A litográfiás eljárás megvalósítása során egy kémiai marásos módszert használtam.
- Egy mintakészítési eljárást dolgoztam ki, amely lehetővé tette funkcionizált szén nanocsövek pásztázó alagútmikroszkópos vizsgálatát azáltal, hogy sikeresen kiküszöböli a mérés során fellépő minta stabilitási problémákat.
- Vizsgáltam a grafén atomerő mikroszkópos mérése során fellépő mérési műtermékeket kísérleti és elméleti módszerekkel. Meghatároztam a megbízható leképezést eredményező mérési paraméter tartományt.

Használt módszerek:

A doktori munkám során, úgy a grafén litográfia, mint a funkcionizált szén nanocsövek vizsgálata esetében meghatározó szerepe volt a pásztázószondás mikroszkópiának, pontosabban a pásztázó alagútmikroszkópnak (STM) és az atomerő mikroszkópnak (AFM). Továbbá, transzmissziós elektronmikroszkóppal vizsgáltam funkcionizált szén nanocső mintát.

Új tudományos eredmények (tézisek):

1. Kifejlesztettem egy mintakészítési eljárást, amely megnöveli a minta stabilitását, funkcionizált szén nanocsövek pásztázó alagútmikroszkópos vizsgálata esetén [1].
 - a) Igazoltam, hogy jelentősen csökkenthető funkcionizált szén nanocsövek hordozó felületen való, STM tű által okozott mozgása, ha a nanocsöveket egy néhány rétegű grafit – nanocső kompozitba ágyazzuk. Kimutattam, hogy a minta eléggé stabil ahhoz, hogy CITS méréseket végezzek rajtuk.

- b) Nanométeres felbontású vezetőképesség térképeket készítettem funkcionizált szén nanocsövek felületéről. Kimutattam, hogy a funkcionizált területek alacsony vezetőképességgel rendelkeznek.
 - c) Kimutattam, hogy a szén nanocsövek felületén a funkcionizáció egy kijelölt irány mentén történhet. Kimutattam egy korrelációt ezen irány és a szén nanocső „cikkcakk” típusú kristálytani iránya között.
 - d) Kimutattam, hogy CITS mérések által feltérképezhető a funkcionizált szén nanocsövek felületén a Fermi szint lokális eltolása.
2. Vizsgáltam SiO_2 hordozón található grafén rétegek vastagságának a változását kopogtató üzemmódú atomerő mikroszkópos mérések során [2].
- a) Kimutattam, hogy a rendellenes vastagságméréseknek a forrása egy nem folytonos változás a rezgő AFM tű amplitúdó karakterisztikájában.
 - b) Igazoltam, hogy megbízhatatlan értéket kapunk a grafén és néhány rétegű grafit vastagságára, ha kopogtató AFM mérések során a vonzó típusú erők dominálják a tű – minta kölcsönhatást.
 - c) Az AFM rezgésének numerikus modellezése által kimutattam, hogy a SiO_2 felületre adszorbeált víznek jelentős hatása van a leképezésre, ha vonzó típusú erők dominálják a tű – minta kölcsönhatást.
 - d) AFM és Raman spektroszkópiás mérések által igazoltam, hogy a grafén és néhány rétegű grafit valós vastagsága meghatározható AFM mérésből, ha a mérés során a tű – minta kölcsönhatást taszító típusú erők dominálják.
3. Igazoltam, hogy a szén és a SiO_2 kémiai reakciója által létrehozhatóak kristálytaniilag orientált szélekkel rendelkező grafén nanoszerkezetek [3].
- a) STM mérések segítségével kimutattam, hogy az így előállított nanoszerkezetek és nanoszalagok széle cikkcakk irányban orientált.

- b) Raman spektroszkópiás és STM mérések együttes alkalmazása segítségével kimutattam, hogy a 700°C-os hőkezelés során végbemenő szén – SiO₂ kémiai reakció csakis a grafén széleken megy végbe és nem kelt hibákat a grafén kristályrácsában.
- c) A grafén réteg AFM tűvel való előzetes megmintázásával, meghatározható a szén – SiO₂ reakciónak a kiindulási pontja.

Következtetések:

A funkcionáliszt szén nanocsövek STM-es vizsgálatára kifejlesztett módszerem segítségével sikerült egy időben topográfiai és lokális állapotsűrűség térképeket készítenem. Ezen módszer lehetőséget nyújt a funkcionáliszt részletesebb vizsgálatára azáltal, hogy lehetővé teszi az STM és optikai spektroszkópiás módszerek együttes használatát. Továbbá, lehetőség nyílik a funkcionáliszt szén nanocsövek és környezetük kölcsönhatásának vizsgálatára, pl. gáz adszorpció folyamatok STM-el való „in situ” követésére.

Grafén rétegek AFM-es leképezésének vizsgálata során sikerült kimutatnom, hogy a grafén rétegek vastagságmérése során jelentkező mérési műtermékek nanométeres skálán képesek megváltoztatni a grafén hordozóhoz képest mért vastagságát. Eredményeim rámutattak, hogy, a hasonló méretskálájú nanoszerkezetek méret meghatározása során különös figyelemmel kell követni a tű minta kölcsönhatások szerepét a leképezésben.

Az általam kidolgozott anizotrop grafén marási eljárással előállított „cikkcakk” éllel rendelkező nanoszerkezeteken sikerült kísérletileg igazolni az ilyen típusú grafén élek Raman szórási tulajdonságaira vonatkozó elméleti jóslatokat [5].

Hivatkozások:

A tézispontok megfogalmazásánál használt saját publikációk:

- [1] P. Nemes-Incze, Z. Kónya, I. Kiricsi, et al., Mapping of Functionalized Regions on Carbon Nanotubes by Scanning Tunneling Microscopy, **J. Phys. Chem. C.** 115 (2011) 3229–3235.

[2] P. Nemes-Incze, Z. Osváth, K. Kamarás, L.P. Biró, Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy, **Carbon**. 46 (2008) 1435-1442.

[3] P. Nemes-Incze, G. Magda, K. Kamarás, L.P. Biró, Crystallographically Selective Nanopatterning of Graphene on SiO₂, **Nano Res.** 3 (2010) 110-116.

A doktori disszertáció témájához kapcsolódó további publikációk:

[4] L.P. Biró, P. Nemes-Incze, P. Lambin, Graphene: nanoscale processing and recent applications, **Nanoscale**. (2012).

[5] B. Krauss, P. Nemes-Incze, V. Skakalova, L.P. Biró, K.V. Klitzing, J.H. Smet, Raman Scattering at Pure Graphene Zigzag Edges., **Nano Letters** 10 (2010) 4544-4548.

[6] P. Nemes-Incze, L. Tapasztó, A. Darabont, P. Lambin, L.P. Biró, Scanning tunneling microscopy observation of circular electronic superstructures on multiwalled carbon nanotubes functionalised by nitric acid, **Carbon**. 47 (2009) 764-768.9

ⁱ K.S. Novoselov, et al., Nature. 438 (2005) 197-200.

ⁱⁱ C.W.J. Beenakker, Rev. Mod. Phys. 80 (2008) 1337-1354.

ⁱⁱⁱ R.R. Nair, et al., Science. 320 (2008) 1308.

^{iv} M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, Carbon. 33 (1995) 883-891.

^v Y.-W. Son, M.L. Cohen, S.G. Louie, Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 216803.

^{vi} Y.-W. Son, M.L. Cohen, S.G. Louie, Nature. 444 (2006) 347-9.